

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 03 / 8329

Rec'd PCT/PTO 11 FEB 2005

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 15 SEP 2003

WIPO PCT

10/524366

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
 einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 39 424.5

Anmeldetag: 28. August 2002

Anmelder/Inhaber: Degussa AG,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Kieselsäuren

IPC: C 09 C, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Hiebinger

Kieselsäuren

Die Erfindung betrifft silanisierte, strukturmodifizierte, pyrogen hergestellte Kieselsäuren, ein Verfahren zur ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

- 5 Silanisierte Kieselsäuren werden als Verdickungsmittel, wie zum Beispiel für wasserverdünnbare Lacke und Harze, wie zum Beispiel Epoxyharze, eingesetzt.

10 Aus EP 0 672 731 B1 sind silanisierte, pyrogen hergestellte Kieselsäuren bekannt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die pyrogen hergestellten Kieselsäuren mit einer Verbindung aus der Gruppe $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, worin $n=10$ bis 18 und R= kurzkettige Alkyl-Reste bedeuten, behandelt sind. Beispielsweise sind die pyrogen hergestellten Kieselsäuren mit der Verbindung $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{16}\text{H}_{33}$ (Hexadecyltrimethoxysilan) 15 oder mit der Verbindung $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$ (Octadecyltrimethoxysilan) behandelt wurden.

Die Herstellung der silanisierten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren erfolgt, indem man die pyrogen hergestellten Kieselsäuren in einem Mischer vorlegt, unter intensivem 20 Mischen die Kieselsäuren, gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit der Verbindung aus der Gruppe $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C über einen Zeitraum von 1 bis 3 Stunden tempert.

25 Gegenstand der Erfindung sind silanisierte, strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Kieselsäuren, gekennzeichnet durch auf der Oberfläche fixierte Gruppen, wobei die Gruppen Alkylsilyl ($\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, mit $n=2 - 18$), bevorzugt Octylsilyl und/oder Hexadecylsilyl sind.

30 Die erfindungsgemäße Kieselsäuren kann die folgende physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

BET-Oberfläche m²/g: 25 - 400

Mittlere Größe der

Primärteilchen nm: 5 - 50

pH-Wert: 3 - 10

5 Kohlenstoffgehalt %: 0,1 - 25

DBP-Zahl %: Die DBP-Zahl ist um mindestens 10
% kleiner als die DBP-Zahl der
entsprechenden silanisierten,
nicht stukturmodifizierten
10 Kieselsäure. Bei sehr starker
Strukturmodifizierung kann die
Struktur so abgebaut werden ,dass
die DBP-Zahl nicht mehr bestimmt
werden kann.

15 Als pyrogen hergestellte Kieselsäure kann eine auf
hochtemperaturhydrolytischem Wege aus SiCl₄ + H₂ und O₂
hergestellte Kieselsäure verwendet werden.

Insbesondere kann eine temperaturhydrolytisch hergestellte
Kieselsäure eingesetzt werden, die die folgenden
20 physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

Tabelle 1

Verhalten gegenüber Wasser											
Aussehen											
lockeres weißes Pulver											
hydrophil											
AEROSIL 90	AEROSIL 130	AEROSIL 150	AEROSIL 200	AEROSIL 300	AEROSIL 380	AEROSIL OX 50	AEROSIL TT 600				
90 ± 15	130 ± 25	150 ± 15	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	50 ± 15	200 ± 50				
20	16	14	12	7	7	40	40				
Mittlere Größe der nm											
Primärteilchen											
Stampfdichte ²⁾ normale Ware g/l	ca. 80	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 130	ca. 60				
verdichtete Ware g/l (Zusatz "V")	-					-	-				
Trocknungsverlust ³⁾ (2 Stunden bei 1000 °C) %	< 1,0	< 1,5	< 0,5 ⁹⁾	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 2,5				
bei Verlassen des Lieferwerkes											
Glühverlust ^{4) 7)} % (2 Stunden bei 1000 °C)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	< 1	< 2,5				
pH-Wert ⁵⁾ (in 4 %iger wäßriger Dispersion)	3,6-4,5	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,8-4,8	3,6-4,5				
SiO ₂ ⁸⁾ %	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8				
Al ₂ O ₃ ⁸⁾ %	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,08	< 0,05				
Fe ₂ O ₃ ⁸⁾ %	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,01	< 0,003				
TiO ₂ ⁸⁾ %	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03				
HCl ^{8) 9)} %	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025				
Siebrückstand ⁶⁾ % (Nach Mocker, 45 µm)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,2	< 0,05				

- 1) in Anlehnung an DIN 66131
- 2) in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt) 7) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz
- 3) in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21 8) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C geprüfte Substanz
- 4) in Anlehnung an DIN 55 921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23 9) HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glühverlustes
- 5) in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

Derartige pyrogene Kieselsäuren sind bekannt. Sie werden unter anderem beschrieben in:

Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, Band 3 (1983), 4. Auflage, Seite 77 und

- 5 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1982), Band 21, Seite 462.

Die pyrogen hergestellten Kieselsäuren werden mit einer Verbindung aus der Gruppe $(RO)_3SiC_nH_{2n+1}$, wobei $n = 2$ bis 18 und $R = \text{Alkyl-}$, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl- oder ähnliches bedeuten, behandelt.

Insbesondere können die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

Silan I $(CH_3O)_3SiC_{16}H_{33}$ (Hexadecyltrimethoxysilan)

Silan II $(CH_3O)_3SiC_8H_{17}$ (Octyltrimethoxysilan)

- 15 Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können hergestellt werden, indem man die pyrogen hergestellten Kieselsäuren in einem Mischer vorlegt, unter intensivem Mischen die Kieselsäuren gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit der Verbindung (Organosilan) aus der Gruppe $(RO)_3SiC_nH_{2n+1}$ besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C über einen Zeitraum von 1 bis 3 Stunden tempert, strukturmodifizierte und/oder gegebenenfalls nachvermahlt. Gegebenenfalls kann eine weitere Temperung nach der
- 20 Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung erfolgen.
- 25

Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer Kugelmühle oder einer kontinuierlichen arbeitenden Kugelmühle erfolgen. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle oder Stiftmühle erfolgen. .

- 30 Die Temperung kann batchweise zum Beispiel in einem Trockenschrank oder kontinuierlich zum Beispiel in einem

Fließ- oder Wirbelbett erfolgen. Die Temperung kann unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff erfolgen.

Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert
5 sein.

Das eingesetzte Organosilan kann in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein.

Die Temperung kann in einer Schutzgasatmosphäre, wie zum Beispiel unter Stickstoff, durchgeführt werden.

10 Die erfindungsgemäßen, mit Silan I silanisierten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren weisen vor der Strukturmodifizierung die in Tabelle 2 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

[illegible]

Die erfindungsgemäßen silanisierten, stukturmodifizierten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren können zur Verbesserung der Kratzfestigkeit in Lacken eingesetzt werden.

5 Beispiele

Die eingesetzten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren weisen die physikalisch-chemischen Kenndaten, die in der Tabelle 1 aufgeführt sind, auf.

10 Als Organosilane wird die folgende Verbindung der allgemeinen Formel $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ eingesetzt:

(Silan I) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{16}\text{H}_{33}$

15 Die Kieselsäure wird in einem Mischer vorgelegt und unter intensivem Mischen zunächst mit Wasser und anschließend mit Organosilan besprüht.

Nachdem das Besprühen beendet ist, wird noch 15 bis 30 Minuten nachgemischt und anschließend 1 bis 3 Stunden bei 100 bis 160 °C getempert. Die Temperung kann auch unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.

20 Die einzelnen Reaktionsbedingungen können der Tabelle 3 entnommen werden.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der erhaltenen silanisierten Kieselsäuren sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 3

Beispiel	Aerosil	Silan	Silamenge (g/100 g Aerosil)	Wassermenge (/100 g Aerosil)	Ethanolmenge (g/100 g Aerosil)	Temperaturzeit (h)	Temperatur temperatur (°C)
1	A 300	Silan I	1	0	9	2	120
2	A 200	Silan I	2,5	0	0	2	140
3	A 200	Silan I	20	5	0	2	140
4	A 200	Silan I	10	2,5	0	2	140
5	A 200	Silan I	5	1,25	0	2	140
6	A 200	Silan I	2,5	1,25	0	2	140

Tabelle 4

Beispiel	pH-Wert	Stampfdichte (g/l)	C-Gehalt (%)	Oberfläche (m ² /g)	Trocknungs- verlust (%)	Glühverlust (%)
1	4,3	50	1,3	253	0,4	1,8
2	4,4	49	1,7	176	0,3	2,5
3	4,6	68	10,1	116	0,6	12,7
4	4,5	72	5,7	144	0,6	7,1
5	4,7	52	2,6	167	0,6	3,4
6	4,5	51	1,9	171	0,7	2,5

Herstellung und physikalisch-chemische Eigenschaften der
erfindungsgemäßen Kieselsäuren

Herstellung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren:

- Die Kieselsäuren, die wie in EP 0 672 731 beschrieben
- 5 hergestellt werden können, werden anschließend durch mechanische Einwirkung strukturmodifiziert und eventuell in einer Mühle nachvermahlen. Eventuell kann nach der Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung eine Temperung erfolgen.
- 10 Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer Kugelmühle oder einer kontinuierlichen arbeitenden Kugelmühle erfolgen. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle oder Stiftmühle erfolgen. Die Temperung kann batchweise zum Beispiel in einem
- 15 Trockenschrank oder kontinuierlich zum Beispiel in einem Fließ- oder Wirbelbett erfolgen. Die Temperatur kann unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff erfolgen.

Tabelle 5 Übersicht über die Herstellung der Vergleichskieselsäuren und der erfindungsgemäßen Kieselsäuren (Beispiele)

Bezeichnung	Oberflächlich fixierte Gruppe	Strukturmodifizierung	Nachvermahlung nach Strukturmodifizierung	Temperung nach Nachvermahlung
Vergleichskieselsäure 1	Hexadecylsilyl	Nein	-	-
Vergleichskieselsäure 2	Octylsilyl	Nein	-	-
Kieselsäuren 1	Hexadecylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäuren 2	Octylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 3	Hexadecylsilyl	Ja	Ja	Ja
Kieselsäuren 4	Octylsilyl	Ja	Nein	Ja
Kieselsäuren 5	Octylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 6	Hexadecylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 7	Hexadecylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 8	Hexadecylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäuren 9	Octylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 10	Octylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäuren 11	Octylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 12	Octylsilyl	Ja	Nein	Nein

Tabelle 6: Physikalisch-chemische Daten der erfindungsgemäßen Kieselsäuren (Beispiele) und der Vergleichskieselsäuren

Bezeichnung	Stampf- dichte [g/l]	Trocknungs- verlust [%]	Glüh- verlust [%]	pH-Wert	C-Gehalt [%]	DBP- Adsorption [%]	Spezifische Oberfläche nach BET [m ² /g]
Vergleichskieselsäure 1	57	0,5	1,8	4,6	1,2	302	195
Vergleichskieselsäure 2	51	0,6	6,8	5,3	5,4	263	175
Kieselsäuren 1	137	0,7	1,9	4,9	1,3	217	193
Kieselsäuren 2	112	0,7	7,0	5,8	5,5	145	175
Kieselsäuren 3	118	0,7	2,3	5,1	1,3	228	176
Kieselsäuren 4	163	0,9	6,7	5,3	5,4	134	176
Kieselsäuren 5	114	0,5	7,1	6,0	5,4	142	175
Kieselsäuren 6	113	1,3	2,2	5,1	1,4	221	193
Kieselsäuren 7	123	0,7	2,6	6,0	1,4	208	197
Kieselsäuren 9	146	1,1	2,3	5,8	1,4	182	195
Kieselsäuren 9	240	0,8	6,7	4,8	5,3	87	169
Kieselsäuren 10	322	0,3	6,9	6,0	5,3	Nicht bestimmbar	172
Kieselsäuren 11	204	0,7	6,4	5,7	5,4	101	173
Kieselsäuren 12	276	0,3	6,6	6,6	5,3	Nicht bestimmbar	168

AnwendungsbeispieleBeispiel 1:

5 Für die Untersuchung der Verbesserung der Kratzfestigkeit ist ein konventioneller 2 Komponenten-Polyurethan-Lack verwendet worden. Die Rezeptur für den Lack sowie die Herstellung einschließlich der Applikation sind im Folgenden zusammengefaßt:

Rezeptur:

Reibgut	Gew. - Teile
Acrylatharz, 50 %ig in Xylol/Ethylbenzol 3:1	53,3
Butylacetat 98 % ig	6,7
Xylol	6,7
Kieselsäure	5,0
Σ	71,7
Auflackung	
Acrylatharz, 50 %ig in Xylol/Ethylbenzol 3:1	1,1
Xylol	12,2
Ethoxypropylacetat	1,5
Butylglykolacetat	1,5
Butylacetat 98 % ig	-
Aliphatisches Polyisocyanat, ca. 75% in 1-Methoxypropylacetat-2/Xylol 1:1	17,0
Σ	105,0

Bindemittelkonzentration:	40 %
Kieselsäure berechnet auf Reibgut (FK):	18,8 %
Kieselsäure berechnet auf Lack (Gesamt):	5,0 %
Kieselsäure berechnet auf Lack (FK):	12,5 %

5

Herstellung und Applikation der Lacke

Das Bindemittel wird mit den Lösemitteln vermischt. Anschließend wird zur Vordispergierung die Kieselsäure mit dem Dissolver (Scheibe Ø 45 mm) in dieses Gemisch eingearbeitet und 5 min bei 2000 Upm vordispergiert. Die Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 30 min bei 2500 Upm und 60% Pumpleistung unter Verwendung von Glasperlen (Ø ca. 1 mm) dispergiert. Die Dispergiergüte wird mit einem Grindometer, 25 µm, nach DIN ISO 1524 überprüft. Er muß kleiner 10 µm sein.

10

15

Die Auflackung des Reibgutes erfolgt gemäß der Rezeptur, wobei die Komponenten mit einem Flügelrührer bei 2000 Upm vermischt werden. Auf die gleiche Weise wird der Härter eingearbeitet.

20

25

Nach Einstellung der Lacke auf Spritzviskosität nach DIN 53411 werden die Lacke mittels Spritzapplikation auf schwarz lackierte Bleche, z. B. DT 36 (Fa. Q-Panel), appliziert (Schichtdicke etwa 40-50 µm). Nach dem Spritzen werden die Bleche 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 2 h in einem Trockenofen bei 70°C getrocknet.

Kratzversuche:

Mit Hilfe einer Scheuer- und
Waschbeständigkeitsprüfmaschine (Fa. Erichsen, Bürste mit
Schweineborsten) werden die Bleche mit einer Quarz/Wasser
5 Aufschlämmung (100g Wasser + 1g Marlon A 350, 0,25%ig + 5g
Sikron F500) sowie mit einem CaCO_3 /Wasser-Gemisch (100g
Wasser + 1g Marlon A 350, 0,25%ig + 5g Millicarb BG)
gescheuert. Der Glanz vor und 10 min nach dem Scheuern wird
mit einem Reflektometer (20° Einstrahlwinkel) bestimmt.

Tabelle 7: Zusammenfassung der lacktechnisch relevanten Eigenschaften der flüssigen Lacke sowie der applizierten und getrockneten Filme.

	Vergleichs- Kieselsäure 1	Kiesel- säure 7	Kiesel- säure 8	Referenz ohne Kieselsäure	Vergleichs- Kieselsäure 2	Kiesel- säure 9	Kiesel- säure 11	Referenz ohne Kieselsäure
Grindometerwert [μm]	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	/
Viskosität (Reibgut) [mPas] 6 Upm 60 Upm	409 407	210 210	220 212	/ /	5670 1260	935 409	832 407	/ /
Viskosität (Lack+Härter) [mPas] 6 Upm 60 Upm	120 113	80 82	80 82	60 61	446 194	195 146	175 144	55 64
Verlauf	schlecht feine Risse	o. k.	o. k.	o. k.	Orangenschalen- Effekt	o. k.	o. k.	o. k.
Kratzfestigkeit								
20°-Reflektometerwert vor Kratzen	81	89,5	89,1	91,3	38	85,5	85,3	91,7
Harze vor dem Kratzen	101	9	12	2	423	18	19	2
Schwarzzahl My	272	286	286	291	260	283	282	294
40 Hübe mit Sikron F 500 Restglanz [%]	83,4	88,5	90,7	51,8	/	80,4	84,3	56,1

- Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren 7 + 8 sowie 9 + 11 ermöglichen durch ihre im Vergleich zu Vergleichs-Kieselsäure 1 + 2 wesentlich niedrigere rheologische Wirksamkeit den Einsatz in hohen Konzentrationen ohne Beeinträchtigung der Appearance der Lackoberfläche. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Kieselsäuren eine wesentliche Verbesserung der Kratzfestigkeit der Lackoberfläche.

Beispiel 2

- Bei diesem Beispiel ist der Einfluß der Strukturmodifizierung an Hand eines High Solids 2K PUR-Klarlackes untersucht worden. Die Rezeptur für den Lack sowie die Herstellung einschließlich der Applikation und Prüfung sind im Folgenden zusammengefaßt:

15 Rezeptur:

Reibgut	Gew. -Teile
Acrylcopolymer, mod. mit synthetischen Fettsäuren, 70 % in n-Butylacetat	61,0
Butylacetat 98 %	7,3
Methoxypropylacetat	1,7
Solvesso 100	2,0
Xylol	2,0
Baysilon OL 17, 10 % in Xylol (Silikonöl)	0,7
Kieselsäure	5,0
Σ	79,7
Auflackung (Härter)	
Aliphatisches Polyisocyanat, 90 %ig in n-Butylacetat	22,3
Butylacetat 98%	2,0
Solvesso 100	1,0
Σ	105,0

Bindemittelkonzentration:	62,8 %
Kieselsäure berechnet auf Reibgut (FK):	11,7 %
Kieselsäure berechnet auf Lack (Gesamt):	5,0 %
Kieselsäure berechnet auf Lack (FK):	8,0 %

5

Herstellung und Applikation der Lacke

Das Bindemittel wird mit den Lösemitteln vermischt. Anschließend wird zur Vordispergierung die Kieselsäure mit dem Dissolver (Scheibe Ø 45 mm) in dieses Gemisch eingearbeitet und 5 min bei 2000 Upm vordispergiert. Die Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 30 min bei 2500 Upm und 60% Pumpleistung unter Verwendung von Glasperlen (Ø ca. 1 mm) dispergiert. Die Dispergiergüte wird mit einem Grindometer, 25 µm, nach DIN ISO 1524 überprüft. Er muß kleiner 10 µm sein.

Die Auflackung des Reibgutes erfolgt gemäß der Rezeptur, wobei die Komponenten mit einem Flügelrührer bei 2000 Upm vermischt werden. Auf die gleiche Weise wird der Härter eingearbeitet.

Nach Einstellung der Lacke auf Spritzviskosität nach DIN 53411 werden die Lacke mittels Spritzapplikation auf schwarz lackierte Bleche, z. B. DT 36 (Fa. Q-Panel), appliziert (Schichtdicke etwa 40-50 µm). Nach dem Spritzen werden die Bleche 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 2 h in einem Trockenofen bei 70°C getrocknet.

Kratzversuche:

Mit Hilfe einer Scheuer- und Waschbeständigkeitsprüfmaschine (Fa. Erichsen, Bürste mit Schweineborsten) werden die Bleche mit einer Quarz/Wasser Aufschlammung (100g Wasser + 1g Marlon A 350, 0,25%ig + 5g Sikron F500) geschauert. Der Glanz vor und 10 min nach dem

Scheuern wird mit einem Reflektometer (20° Einstrahlwinkel) bestimmt.

Tabelle 8: Zusammenfassung der lacktechnisch relevanten Eigenschaften der flüssigen Lacke sowie der applizierten und getrockneten Filme.

	Vergleichs-Kieselsäure 1	Kiesel-säure 7	Kiesel-säure 8	Referenz ohne Kieselsäure
Schüttdichte [g/l]	50	146	123	/
Grindometerwert [µm]	< 10	< 10	< 10	/
Viskosität (Reibgut) [mPas]				
6 Upm	767	376	376	205
60 Upm	717	359	361	205
Viskosität (Lack + Härter) [mPas]				
6 Upm	459	279	281	120
60 Upm	399	272	274	120
Verlauf	schlecht (feine „Risse“)	o. k.	o. k.	o. k.
Kratzfestigkeit				
20°-Reflektometer- wert vor Kratzen	82,3	86,5	86,3	88,2
Haze vor dem Kratzen	3	4	4	2
Schwarzzahl My	275	283	282	292
40 Hübe mit Sikron F 500				
Restglanz [%]	63,2	78,2	75,4	30,2

- 5 Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren 7 + 8 ermöglichen durch ihre im Vergleich zu vgl. Kieselsäure 1 wesentlich niedrigere rheologische Wirksamkeit den Einsatz in hohen Konzentrationen ohne Beeinträchtigung der Appearance der Lackoberfläche. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen
- 10 Kieselsäuren eine wesentliche Verbesserung der Kratzfestigkeit der Lackoberfläche.

Beispiel 3:

- Für die Untersuchung der Verbesserung der Kratzfestigkeit ist ein konventioneller 2 Komponenten-Polyurethan-Lack verwendet worden. Die Rezeptur für den Lack sowie die
- 5 Herstellung einschließlich der Applikation sind im Folgenden zusammengefaßt:

Rezeptur

Reibgut	Gew. -Teile
Acrylcopolymer, mod. mit synthetischen Fettsäuren, 60%ige Lösung	43,4
Butylacetat 98 % ig	17,8
Xylol	3,9
Kieselsäure	5,0
Σ	70,7
Auflackung	
Xylol	11,3
Ethoxypropylacetat	3,4
Butylglykolacetat	1,6
Aliphatisches Polyisocyanat, ca. 75% in 1-Methoxypropylacetat-2/Xylol 1:1	18,6
Σ	105,0

- Bindemittelkonzentration: 40 %
- 10 Kieselsäure berechnet auf Reibgut (FK): 19,2 %
- Kieselsäure berechnet auf Lack (Gesamt): 5,0 %
- Kieselsäure berechnet auf Lack (FK): 12,5 %

Herstellung und Applikation der Lacke

- 15 Das Bindemittel wird mit den Lösemitteln vermischt. Anschließend wird zur Vordispergierung die Kieselsäure mit dem Dissolver (Scheibe Ø 45 mm) in dieses Gemisch eingearbeitet und 5 min bei 2000 Upm vordispergiert. Die

Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 30 min bei 2500 Upm und 60% Pumpleistung unter Verwendung von Glasperlen (\varnothing ca. 1 mm) dispergiert. Die Dispergiergüte wird mit einem Grindometer, 25 μ m, nach DIN ISO 1524 überprüft. Er muß
5 kleiner 10 μ m sein.

Die Auflackung des Reibgutes erfolgt gemäß der Rezeptur, wobei die Komponenten mit einem Flügelrührer bei 2000 Upm vermischt werden. Auf die gleiche Weise wird der Härter untergerührt.

- 10 Nach Einstellung der Lacke auf Spritzviskosität nach DIN 53411 werden die Lacke mittels Spritzapplikation auf schwarz lackierte Bleche, z. B. DT 36 (Fa. Q-Panel), appliziert (Schichtdicke etwa 40-50 μ m). Nach dem Spritzen
15 2 h in einem Trockenofen bei 70°C getrocknet.

Kratzversuche:

- Mit Hilfe einer Scheuer- und
Waschbeständigkeitsprüfmaschine (Fa. Erichsen, Bürste mit
20 Schweineborsten) werden die Bleche mit einer Quarz/Wasser
Aufschlammung (100g Wasser + 1g Marlon A 350, 0,25%ig + 5g Sikron F500) gescheuert. Der Glanz vor und 10 min nach dem Scheuern wird mit einem Reflektometer (20° Einstrahlwinkel) bestimmt.

Tabelle 9: Zusammenfassung der lacktechnisch relevanten Eigenschaften der flüssigen Lacke sowie der applizierten und getrockneten Filme.

	Vergleichs- Kieselsäure 1	Kiesel- säure 7	Kiesel- säure 8	Referenz ohne Kieselsäure	Vergleichs- Kieselsäure 2	Kiesel- säure 9	Kiesel- säure 11	Referenz ohne Kieselsäure
Grindometerwert [μm]	< 10	< 10	< 10	/	< 10	< 10	< 10	/
Viskosität (Reibgut) [mPas]								
6 upm	409	210	220	/	5670	935	832	/
60 upm	407	210	212	/	1260	409	407	/
Viskosität (Lack + Härter) [mPas]								
6 Upm	120	80	80	60	446	195	175	55
60 Upm	113	82	82	61	194	146	144	64
Verlauf	Schlecht feine Risse	o. k.	o. k.	o. k.	Orangen- schalen- effekt	o. k.	o. k.	o. k.
Kratzfestigkeit								
20°-Reflektometerwert vor Kratzen	81	89,5	89,1	91,3	38	85,5	85,3	91,7
Haze vor dem Kratzen	101	9	12	2	423	18	19	2
40 Hübe mit Sikron F 500 Restglanz [%]	83,4	88,5	90,7	51,8	/	80,4	84,3	56,1

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren 7 + 8 bzw. 9 + 10 ermöglichen durch ihre im Vergleich zu vgl. Kieselsäure 1 bzw. 2 wesentlich niedrigere rheologische Wirksamkeit den Einsatz in hohen Konzentrationen ohne Beeinträchtigung der Appearance der Lackoberfläche. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Kieselsäuren eine wesentliche Verbesserung der Kratzfestigkeit der Lackoberfläche

Beispiel 4

Direkter Vergleich der erfindungsgemäßen Kieselsäuren mit einem kratzfesten Lack, entsprechend DE 198 11 790 A1, in dem AEROSIL R 972 zur Verbesserung der Kratzfestigkeit eingesetzt wird.

	Stand der Technik 1)	Erfindungs- gemäße Kieselsäuren 2)
Reibgut		
Desmophen A 2009/1		190,2
Methoxypropylacetat : Solvesso 100 1:1		36,8
Kieselsäure		23,0
Σ		250,0
Auflackung		
Desmophen A YEP4-55A, enthält AEROSIL R 972	96,0	-
Reibgut	-	48,9
Desmophen 2009/1	-	24,9
OL 17, 10%ig in MPA	-	-
Modaflow 1%ig in MPA	-	-
MPA : Solvesso 100 1:1	11,6	33,8
Butylglykolacetat	10,5	10,5
Byketol OK	7,5	7,5
Byk 141	0,8	0,8
Zugabe Härter		
Desmodur N 3390	23,6	23,6
Σ	150,0	150,0

Herstellung und Applikation der Lacke

1) Die Vergleichskieselsäure 1 wird gemäß DE 198 11 790
Al mit einem Düsenstrahldispergator in das Bindemittel
5 eingearbeitet.

2) Das Bindemittel wird mit den Lösemitteln vermischt.
Anschließend wird zur Vordispergierung die Kieselsäure
mit dem Dissolver (Scheibe Ø 45 mm) in dieses Gemisch
eingearbeitet und 5 min bei 2000 Upm vordispergiert.
10 Die Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 30 min bei
2500 Upm und 60% Pumpleistung unter Verwendung von
Glasperlen (Ø ca. 1 mm) dispergiert. Die
Dispergiertgüte wird mit einem Grindometer, 25 µm, nach
DIN ISO 1524 überprüft. Er muß kleiner 10 µm sein.

15 Die Auflackung der Reibgute entsprechend 1) oder 2) erfolgt
gemäß der Rezeptur, wobei die Komponenten mit einem
Flügelrührer bei 2000 Upm vermischt werden. Auf die gleiche
Weise wird der Härter untergerührt.

Nach Einstellung der Lacke auf Spritzviskosität nach DIN
20 53411 werden die Lacke mittels Spritzapplikation auf
schwarz lackierte Bleche, z. B. DT 36 (Fa. Q-Panel),
appliziert (Schichtdicke etwa 40-50 µm). Nach dem Spritzen
werden die Bleche 24 h bei Raumtemperatur und anschließend
2 h in einem Trockenofen bei 70°C getrocknet.

25 Kratzversuche:

Mit Hilfe einer Scheuer- und
Waschbeständigkeitsprüfmaschine (Fa. Erichsen, Bürste mit
Schweineborsten) werden die Bleche mit einer CaCO₃/Wasser
Aufschlammung (100g Wasser + 1g Marlon A 350, 0,25%ig + 5g
30 CaCO₃ Millicarb) gescheuert. Der Glanz vor und 10 min nach
dem Scheuern wird mit einem Reflektometer (20°
Einstrahlwinkel) bestimmt.

Tabelle 10: Zusammenfassung der lacktechnisch relevanten Eigenschaften der flüssigen Lacke sowie der applizierten und getrockneten Filme.

5

	Stand der Technik	Kiesel-säure 7	Referenz
Grindometerwert [μm]	< 10	< 10	/
Viskosität (Reibgut) [mPas]			
6 upm	58	30	30
60 upm	48	43	40
Oberfläche	Orangen-schale	o.k.	o.k.
20°-Reflektometerwert vor Kratzen	88,0	86,5	98,5
100 Hübe mit Millicarb Restglanz [%]	88,6	96,3	59,6

10

Es zeigt sich, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Kieselsäure eine wesentlich höhere Verbesserung des Restglanzes nach einer Kratzbeanspruchung der Lackoberfläche erzielt wird, als mit dem Stand der Technik. Außerdem verursacht die erfindungsgemäße Kieselsäure aufgrund ihrer geringen rheologischen Wirksamkeit keinen Orangenschaleneffekt.

Patentansprüche:

1. Silanisierte strukturmodifizierte, pyrogen hergestellte Kieselensäuren,
gekennzeichnet durch auf der Oberfläche fixierte
5 Gruppen, wobei die Gruppen Alkylsilyl ($\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, mit $n=2 - 18$) sind.
2. Silanisierte, strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Kieselensäuren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die pyrogen hergestellten Kieselensäuren mit der Verbindung $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{16}\text{H}_{33}$ (Hexadecyltrimethoxysilan) behandelt wurden.
3. Silanisierte, strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Kieselensäuren gemäß Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass die pyrogen hergestellten Kieselensäuren mit der Verbindung $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_8\text{H}_{17}$ (Octyltrimethoxysilan) behandelt wurden.
2. Verfahren zur Herstellung der silanisierten,
20 strukturmodifizierte pyrogen hergestellten Kieselensäuren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die pyrogen hergestellten Kieselensäuren in einem Mischer vorlegt, unter intensivem Mischen die
25 Kieselensäuren, gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit der Verbindung aus der Gruppe $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C
über einen Zeitraum von 1 bis 3 Stunden tempert,
30 strukturmodifizierte und/oder gegebenenfalls nachvermahlen.
5. Verfahren zur Herstellung der silanisierten, strukturmodifizierten, pyrogen hergestellten

Kieselsäuren gemäß Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass man eine weitere Temperung nach der
Stukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung folgen
5 lässt.

6. Verwendung der silanisierten, stukturmodifizierten,
pyrogen hergestellten Kieselsäuren zur Verbesserung der
Kratzfestigkeit von Lacken.

Zusammenfassung

Kieselsäuren

5 Silanisierte strukturmodifizierte Kieselsäuren,
gekennzeichnet durch auf der Oberfläche fixierte
Gruppen, wobei die Gruppen Alkylsilyl ($\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, mit $n =$
2 - 18) sind. Sie werden hergestellt, indem man pyrogen
hergestellte Kieselsäuren mit dem Silanisierungsmittel
behandelt und strukturmodifiziert. Sie werden zur
10 Verbesserung der Kratzfestigkeit in Lacken eingesetzt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.